

## \*\*NOTICES\*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] A feldspar and silicon on the front face of the ceramics made into a subject Titanium oxide, cobalt oxide, The tin oxide, oxidization IRIJUUMU, nickel oxide, ferrous oxide, and the particle or titanium of oxidization vanadium, The liquid which mixed the metal salting in liquid of the same class is applied to the metal particles or such mixture of cobalt, nickel, silver, and gold. The electrode which uses as a positive-electrode electrode said metallic oxide sintered after desiccation processing in the 500 degrees C - 1500 degrees C temperature region, metals, or such mixture, and uses platinum, titanium, or stainless steel as cathode is arranged so that an anode plate may be countered. These are made into the radical generating section. Continuously waste water among the two poles of this electrode that counters A sink, A pulse discharge is carried out among two poles under electrical-potential-difference 0.2 kV/cm - 20 kV/cm, 0.1micro A/cm2 of currents - 10 mA/cm2, and conditions with a frequency of 5Hz - 50MHz. The water purification approach characterized by carrying out oxidation / reduction decomposition of the organic substance which is made to generate a radical and is underwater dissolved by partial disassembly of water, or its intermediate product

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-286866

(P2001-286866A)

(43) 公開日 平成13年10月16日 (2001. 10. 16)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト* (参考)
C 0 2 F 1/46		C 2 5 B 1/04	4 D 0 6 1
	1/461		B 4 K 0 1 1
C 2 5 B 1/00			Z 4 K 0 2 1
	1/04	C 0 2 F 1/46	1 0 1
11/06		C 2 5 B 1/00	Z
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-29570 (P2000-29570)

(22) 出願日 平成12年2月7日 (2000. 2. 7)

(31) 優先権主張番号 特願2000-22858 (P2000-22858)

(32) 優先日 平成12年1月31日 (2000. 1. 31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 500048649

前川 孝昭

茨城県稲敷郡江戸崎町江戸崎乙802-36

(72) 発明者 前川 孝昭

茨城県稲敷郡江戸崎町江戸崎乙802-36

(74) 代理人 100086841

弁理士 脇 篤夫 (外1名)

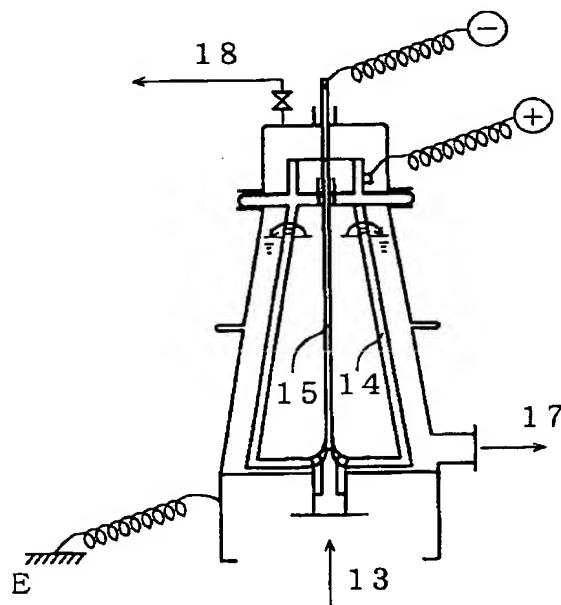
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶溶性有機物や微量有害物質を含む水の浄化方法及び装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 外種廃水中の有害物質を酸化や還元作用により分解浄化処理する方法を提供する。

【解決手段】 長石やケイ素を主体とするセラミックス又はチタン、鉄、不銹鋼の表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムの微粒子又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金の金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後500℃～1500℃の温度域で焼結した前記金属酸化物又は金属又はこれらの混合物からなる正極電極と、白金、又はチタン、又は不銹鋼からなる陰極電極と互いに対向するように配設したラジカル発生部とからなり、この対向する電極の両極間に廃水を連続的に流し、両極間にパルス放電をさせ、水中に溶存する有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させる。



円筒状円錐台電極部の構造図

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 長石やケイ素を主体とするセラミックスの表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムの微粒子又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金の金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後500℃～1500℃の温度域で焼結した前記金属酸化物又は金属又はこれらの混合物を正極電極とし、白金、又はチタン、又は不銹鋼を陰極とする電極を陽極に対向するように配設して、これらをラジカル発生部とし、この対向する電極の両極間に廃水を連続的に流し、両極間に電圧0.2kV/cm～20kV/cm、電流0.1μA/cm<sup>2</sup>～10mA/cm<sup>2</sup>、周波数5Hz～50MHzの条件下でパルス放電をさせ、水の部分分解によってラジカルを発生させ、水中に溶存する有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とする水の浄化方法。

【請求項2】 チタン、鉄、不銹鋼の表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムや微量の微粒子又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金の金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後500℃～1500℃の温度域で焼結した前記金属酸化物又は金属又はこれらの混合物を正極電極とし、白金、又はチタン、又は不銹鋼を陰極とする電極を陽極に対向するように配設して、これらをラジカル発生部とし、この対向する電極の両極間に廃水を連続的に流し、両極間に電圧0.2kV/cm～20kV/cm、電流0.1μA/cm<sup>2</sup>～10mA/cm<sup>2</sup>、周波数5Hz～50MHzの条件下でパルス放電をさせ、水の部分分解によってラジカルを発生させ、水中に溶存する有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とする水の浄化方法。

【請求項3】 長石やケイ素を主体とするセラミックスの表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムの微粒子又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金又はチタンの金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後500℃～1500℃の温度域で焼結した前記金属酸化物又は金属又はこれらの混合物を正極電極とし、白金、又はチタン、又は不銹鋼を陰極とする電極を陽極に対向するように配設して、これらをラジカル発生部とし、この対向する電極の両極間に廃水を連続的に流し、両極間に電圧10V/cm～500V/cm、電流0.1mA/cm<sup>2</sup>～100mA/cm<sup>2</sup>の直流を流し、水からラジカルを発生させ、水中に溶存する有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とする水の浄化方法。

【請求項4】 チタン、鉄、不銹鋼の表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化

ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムの微粒子又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金の金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後500℃～1500℃の温度域で焼結した前記金属酸化物粉末又は金属粉末又はこれらの混合物を正極電極とし、白金、又はチタン、又は不銹鋼を陰極とする電極を陽極に対向するように配設して、これらをラジカル発生部とし、この対向する電極の両極間に廃水を連続的に流し、両極間に電圧10V/cm～500V/cm、電流0.1mA/cm<sup>2</sup>～100mA/cm<sup>2</sup>の直流を流し、水からラジカルを発生させ、水中に溶存する有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とする水の浄化方法。

【請求項5】 長石やケイ素を主体とするセラミックス又はチタン、鉄、不銹鋼の表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムの微粒子又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金の金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後500℃～1500℃の温度域で焼結した前記金属酸化物又は金属又はこれらの混合物からなる正極電極と、白金、又はチタン、又は不銹鋼からなる陰極電極と互いに対向するように配設したラジカル発生部とからなり、

この対向する電極の両極間に廃水を連続的に流し、両極間に所定の電圧、電流、周波数の条件下でパルス放電をさせ、水の部分分解によってラジカルを発生させ、水中に溶存する有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とする水の浄化装置。

【請求項6】 前記正極は、金属酸化物を塗布、焼結する際に、2mm～100mm間隔の網目状に白金又は金の細線を張り付け、これらの網目状の金属が金属酸化物の表面に埋設されるように配設され、該網目状の金属の端線にチタン、銅、不銹鋼からなる正極端子を接続し、該正極端子に電源から導かれる正の電圧が確実に付加されることを特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【請求項7】 前記正極電極に対向する陰極側に10μm～1mmの厚さのポーラスセラミックス膜又は0.1～100μmのフッ素樹脂膜、硬質ポリエチレン膜、フッ素系樹脂膜を溶着又は塗布した電極を配設し、安定したラジカル発生によって廃水中の有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【請求項8】 前記正極電極を中心線に対し全頂角5°～40°の角度からなる円筒または円錐台の構造とし、この円筒内側面と外側面は前記酸化金属粉末、これと同一の金属粉末又はこれらの混合物及び同一金属塩からなる混合液を塗布、焼結した金属面を構成し、円筒状円錐台の中心部を白金、チタン、不銹鋼からなる丸棒又は角棒状の陰極を配設し、さらにこの円筒状円錐台の外側をチ

タン、ステンレス等の金属容器からなる外套容器によって密閉し、該外套容器を廃水の流入口と流出口及び発生ガス流出口に配設して陰極を構成し、かつ円筒状円錐台の内側面及び外側面をラジカルの発生部とし、有機廃水を円筒状円錐台の内側の直径の大きい部分から送入し、直径の小さな部分に出て、再度円筒状円錐台の外側部を内側部と逆方向に流れ、発生するラジカルによって廃水を酸化・還元処理する構造を持つことを特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【請求項9】 前記正極電極を鉛直面に対して2.5°～20°の角度に傾けた平板とし、平板の厚さ方向に対して直角に位置する2つの平板を前記酸化金属粉末又は金属粉末又はこれらの混合物及び同一金属塩からなる混合液を両面に塗布して、焼結した金属面で構成し、これを2枚用いて金属面を面対称となるように配設し、さらに2枚の平板の酸化金属面でない側面はチタン又は不銹鋼又は同一金属面を片側に有する平板で接合し、陽極の電圧が均一になるように角錐台に構成し、角錐台の中心である金属面と面対称の位置にチタン板、不銹鋼板、白金線の網又は白金丸棒からなる陰極電極並びに角錐台の外側をチタン、ステンレス容器で密閉して外套容器を構成し、該外套容器を廃水の流入口、流出口及び発生ガス流出口に配設して、陰極を構成して、金属酸化物を塗布した2枚の平板の内側面及び外側面をラジカルの発生部とし、有機系廃水を角錐台の内側の直径又は長さの大きな部分から送入し、直径又は長さの小さい部分に出た廃水は再度角錐台の外側部を内側部と逆方向に流れる間に、発生するラジカルによって含まれる有機物や有害物質を酸化・還元分解処理する構造を有することを特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【請求項10】 前記正極電極の円筒状円錐台を2段以上重ね、相互の円錐台の間に不銹鋼又はチタンで構成する円筒状陰極を交互に配設し、さらに全体を不銹鋼又はチタンからなる外套容器で密閉し、該外套容器を廃水の流入口、流出口及びガスの流出口を配設して、陰極を構成して、廃水は酸化金属面を正極電極、不銹鋼又はチタンを陰極とするラジカル発生電極をセル構造上に配設できるようにして発生するラジカルによって廃水に含まれる有機物や有害物質を酸化・還元分解処理することによって特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【請求項11】 前記正極電極側の筒状角錐台を2段以上重ね、角錐台の間に不銹鋼又はチタンで構成する筒状角錐台陰極を交互に配置し、さらに不銹鋼又はチタンで構成する外套容器で全体を密閉し、該外套容器を廃水の流入口、流出口及びガスの流出口を配設して、陰極を構成し、酸化金属面を正極電極、不銹鋼又はチタンを陰極とするラジカル発生電極をセル構造状に配設できることを特徴とする発生するラジカルによって廃水を酸化・還元分解処理することによって特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【請求項12】 前記コバルト、金、ニッケル、チタンの金属微粒子及び同一金属塩の混合液で焼成した金属面をもつ正極電極及び、チタン又は白金で構成する陰極電極からなるラジカル発生部への送入水中に0.1mg/l～1000mg/lの濃度範囲で過酸化水素を注入することを特徴とする下水道処理水、水道水原水又は水道水中間処理水、養殖場の用廃水、及び各種生物的处理水に含まれる外因性内分泌攪乱化学物質の酸化・還元分解処理を行うことを特徴とする請求項1、2、3、4記載の水の浄化方法。

【請求項13】 前記正極並びに陰極電極を構成する電極構造の最上縁部の空隙が10%～30%小さくなるように突起状とし、この部分の放電監視が可能となるように収納した水の浄化装置内に400nm～470nmの波長の蛍光検出器の配設、並びに発生するガスの排出口までの配管又は両電極の直上の空間に水素ガス検出器を配設し、蛍光の検出によって電圧を制御し、水素の検出によって電流を制御することが可能となるように発振器への信号のフィードバックを自動又は手動によって行うことを特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【請求項14】 前記正極並びに陰極電極においてパルス波を用いず直流電圧を流す電極構成を有するものにおいて、H<sub>2</sub>ガスの濃度変化のモニターによって電流の大きさを制御することが可能となるように直流電源部への信号のフィードバックを自動又は手動によって行うことを特徴とする請求項5記載の水の浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メタン発酵消化液、生活排水、下水、上水、養殖池水、活性汚泥法排水、食品工業廃水などの浄化方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】酸素ラジカルやヒドロキシラジカルを発生する方法として、オゾンの送入、超音波や電磁超音波の照射がある。また、オゾンとチタンによる光触媒反応を用いる方法が開発されているが、入力電力が大きい割にラジカルの発生量が少なく、有害物質の分解効率が高く、装置コストも割高となる。またオゾンは、臭素やマンガンの多い海水では有効とされているが、真水では有効でない。

【0003】またコバルトやマンガンの遷移金属と過酸化水素の併用が着目されている。この方法は、ラジカル発生効率がオゾンに比べて高いことが知られているが、過酸化水素が生物に対する変異性を有しているため、食品添加にも使用が禁止されるほどなので、取り扱い難しく、流出口での過酸化水素の最終処理が必要となる。

【0004】光触媒法は、酸化チタン、酸化スズ、酸化ルビジウム、白金などの微粒子で構成される素材の表面に存在する空洞に電子が進入すると、酸素ラジカルやヒ

ドロキシラジカルが $10\mu\text{s}\sim 100\mu\text{s}$ の寿命で発生することが知られている(特願平11-68862号の明細書参照。以下、先願明細書という。)。このラジカルは水中に含まれている炭素源、窒素源を含む有機系物質や芳香族の難分解性物質を酸化分解させることが知られている。

【0005】先願明細書には、金属酸化物表面に発生する酸素ラジカル及びヒドロキシラジカルを効率よく発生させ、より永く持続させるには、電極間に印加する電場について特定の条件が存在すること及び廃水と金属酸化物表面との接触時間を長くする必要があること、排水中に浮遊性懸濁物が多量に含まれている場合には、超音波発信による電極面洗浄が必要であること、及びラジカルの発生には、電圧、電流、電場周波数が酸化金属面や金属表面の電子移動に左右されることが示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】先願明細書に記載された発明には、スーパーオキシドラジカルの発生が高周波域で不足し、低周波域で過剰となること、さらにイオンを多量に含む廃水処理では電流が不安定であるなどの問題があり、また消費電力の面から低周波一低電流、高周波一微少電流の組み合わせにおける処理方法の確立と、原水の電気抵抗が処理中に変化する時、電圧パルスの印加の安定化をという課題があった。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するために、請求項1の発明は、長石やケイ素を主体とするセラミックスの表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムの微粒子又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金の金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後 $500^{\circ}\text{C}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ の温度域で焼結した前記金属酸化物又は金属又はこれらの混合物を正極電極とし、白金、又はチタン、又は不銹鋼を陰極とする電極を陽極に対向するように配設して、これらをラジカル発生部とし、この対向する電極の両極間に廃水を連続的に流し、両極間に電圧 $0.2\text{kV}/\text{cm}\sim 20\text{kV}/\text{cm}$ 、電流 $0.1\mu\text{A}/\text{cm}^2\sim 10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、周波数 $5\text{Hz}\sim 50\text{MHz}$ の条件下でパルス放電をさせ、水の部分分解によってラジカルを発生させ、水中に溶存する有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とする水の浄化方法であり、請求項2の発明は、請求項1の発明の長石やケイ素を主体とするセラミックスの替わりにチタン、鉄、不銹鋼を用いた水の浄化方法であり、請求項3の発明は、請求項1の発明の電極間にパルス放電させる替わりに、両極間に電圧 $10\text{V}/\text{cm}\sim 500\text{V}/\text{cm}$ 、電流 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2\sim 100\text{mA}/\text{cm}^2$ の直流を流すことを特徴とする水の浄化方法であり、請求項4の発明は、請求項3の発明の長石やケイ素を主体と

するセラミックスの替わりにチタン、鉄、不銹鋼を用いた水の浄化方法である。

【0008】請求項5の発明は、請求項1、2、3、4の発明を実施するための水の浄化装置であり、請求項6の発明は、前記正極は、金属酸化物を塗布、焼結する際に、 $2\text{mm}\sim 100\text{mm}$ 間隔の網目状に白金又は金の細線を張り付け、これらの網目状の金属が金属酸化物の表面に埋設されるように配設され、該網目状の金属の端線にチタン、銅、不銹鋼からなる正極端子を接続し、該正極端子に電源から導かれる正の電圧が確実に付加されることを特徴とし、請求項7の発明は、前記正極電極に対向する陰極側に $10\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ の厚さのポーラスセラミックス膜又は $0.1\sim 100\mu\text{m}$ のフッ素樹脂膜、硬質ポリエチレン膜、フッ素系樹脂膜を溶着又は塗布した電極を配設し、安定したラジカル発生によって廃水中の有機物やその中間生成物を酸化・還元分解させることを特徴とし、請求項8の発明は、前記正極電極を中心線に対し全頂角 $5^{\circ}\sim 40^{\circ}$ の角度からなる円筒また円錐台の構造とし、この円筒内側面と外側面は前記酸化金属粉末、これと同一の金属粉末又はこれらの混合物及び同一金属塩からなる混合液を塗布、焼結した金属面で構成し、円筒状円錐台の中心部を白金、チタン、不銹鋼からなる丸棒又は角棒状の陰極を配設し、さらにこの円筒状円錐台の外側をチタン、ステンレス等の金属容器からなる外套容器によって密閉し、該外套容器を廃水の流入口と流出口及び発生ガス流出口に配設して陰極を構成し、かつ円筒状円錐台の内側面及び外側面をラジカルの発生部とし、有機廃水を円筒状円錐台の内側の直径の大きい部分から送入し、直径の小さな部分に出て、再度円筒状円錐台の外側部を内側部と逆方向に流れ、発生するラジカルによって廃水を酸化・還元処理する構造を持つことを特徴とし、請求項9の発明は、前記正極電極を鉛直面に対して $2.5^{\circ}\sim 20^{\circ}$ の角度に傾けた平板とし、平板の厚さ方向に対して直角に位置する2つの平板を前記酸化金属粉末又は金属粉末又はこれらの混合物及び同一金属塩からなる混合液を両面に塗布して、焼結した金属面で構成し、これを2枚用いて金属面を面对称となるように配設し、さらに2枚の平板の酸化金属面でない側面はチタン又は不銹鋼又は同一金属面を片側に有する平板で接合し、陽極の電圧が均一になるように角錐台に構成し、角錐台の中心である金属面と面对称の位置にチタン板、不銹鋼板、白金線の網又は白金丸棒からなる陰極電極並びに角錐台の外側をチタン、ステンレス容器で密閉して外套容器を構成し、該外套容器を廃水の流入口、流出口及び発生ガス流出口に配設して、陰極を構成して、金属酸化物を塗布した2枚の平板の内側面及び外側面をラジカルの発生部とし、有機系廃水を角錐台の内側の直径又は長さの大きな部分から送入し、直径又は長さの小さい部分に出た廃水は再度角錐台の外側部を内側部と逆方向に流れる間に、発生するラジカルによって含ま

れる有機物や有害物質を酸化・還元分解処理する構造を有することを特徴とし、請求項10は、前記正極電極の円筒状円錐台を2段以上重ね、相互の円錐台の間に不銹鋼又はチタンで構成する円筒状陰極を交互に配設し、さらに全体を不銹鋼又はチタンからなる外套容器で密閉し、該外套容器を廃水の流入口、流出口及びガスの流出口を配設して、陰極を構成して、廃水は酸化金属面を正極電極、不銹鋼又はチタンを陰極とするラジカル発生電極をセル構造上に配設できるようにして発生するラジカルによって廃水に含まれる有機物や有害物質を酸化・還元分解処理することを特徴とし、請求項11の発明は、前記正極電極側の筒状角錐台を2段以上重ね、角錐台の間に不銹鋼又はチタンで構成する筒状角錐台陰極を交互に配置し、さらに不銹鋼又はチタンで構成する外套容器で全体を密閉し、該外套容器を廃水の流入口、流出口及びガスの流出口を配設して、陰極を構成し、酸化金属面を正極電極、不銹鋼又はチタンを陰極とするラジカル発生電極をセル構造上に配設できることを特徴とする発生するラジカルによって廃水を酸化・還元分解処理することを特徴とする水の浄化装置である。

【0009】請求項12の発明は、前記コバルト、金、ニッケル、チタンの金属微粒子及び同一金属塩の混合液で焼成した金属面をもつ正極電極及び、チタン又は白金で構成する陰極電極からなるラジカル発生部への送入水中に0.1mg/l～1000mg/lの濃度範囲で過酸化水素を注入することを特徴とする下水道処理水、水道水原水又は水道水中間処理水、養殖場の用廃水、及び各種生物処理水に含まれる外因性内分泌攪乱化学物質の酸化・還元分解処理を行うことを特徴とする水の浄化方法であり、請求項13の発明は、前記正極並びに陰極電極を構成する電極構造の最上縁部の空隙が10%～30%小さくなるように突起状とし、この部分の放電監視が可能となるように収納した水の浄化装置内に400nm～470nmの波長の蛍光検出器の配設、並びに発生するガスの排出口までの配管又は両電極の直上の空間に水素ガス検出器を配設し、蛍光の検出によって電圧を制御し、水素の検出によって電流を制御することが可能となるように発振器への信号のフィードバックを自動又は手動によって行うことを特徴とし、請求項14の発明は、前記正極並びに陰極電極においてパルス波を用いず直流電圧を流す電極構成を有するものにおいて、 $H_2$ ガスの濃度変化のモニターによって電流の大きさを制御することが可能となるように直流電源部への信号のフィードバックを自動又は手動によって行うことを特徴とする水の浄化装置である。

【発明の詳細な説明】

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明の概要を以下に述べる。本発明者は、先願明細書の発明に検討を加え、パルス電圧印加に対して周波数と電圧との関係を遷移金属に

ついて実験的に調べて行った結果、低周波、高周波とも安定した電場処理が可能な金属を検討し、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Zr、Ru、Sn、W、Ir、Pt、Au、Pb、Co及びこれらの酸化物が有効であることを見いだした。

【0011】用水や水道原水など金属溶解が生じてはならないことや酸化塩の耐久性を考慮すると、前記金属にその種類が絞られてくる。さらに、これらの金属を詳しく検討すると、共通性は遷移金属及びその酸化物であるということであり、これらのもつ原子の電子準位がラジカル発生に極めて強い相関を持つことが分かった。これらの金属及び金属酸化物にプラズマ放電やコロナ放電以下の電子照射を行い、ラジカル捕撷剤を用いて電子スピン共鳴装置で、発生ラジカルの大きさと化学構造を検討したところヒドロキシラジカル、スーパーオキシドラジカルやジフェニール・パラ・ピクリルヒドラル等のいわゆる活性酸素やフリーラジカルが発生することを確認できた。

【0012】さらに直流から50MHzまでのパルス波について純水を用いて電圧を0.2kV/cm～20kV/cmまで変化させて検討した結果、直流ではスーパーオキシドラジカルが低電圧、低電流(0.1mA/cm<sup>2</sup>～100mA/cm<sup>2</sup>)で効率良く発生した。これは低周波領域5Hz～10kHzの周波数領域でアンモニアやポリフェノールの酸化分解が卓越していることに一致している。また5kHz～50MHzでは電極間の電子移動速度とイオン移動速度の関係を計算したところ、約1μs以下のパルス照射でイオン移動を伴わないことが分かり、この領域、即ち1MHz以上では、どのような電気伝導度の廃水でもパルス電圧の印加は安定することが分かった。特にこの領域では電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>～10mA/cm<sup>2</sup>、電圧0.2kV/cm～20kV/cmの範囲でヒドロキシルラジカルが卓越し、高電圧ほどヒドロキシルラジカル量が多くなる傾向があった。

【0013】また、ラジカル発生に関しては、ストリーマ放電といわれる $H_2$ ガスが僅かに発生する領域で急激に電流が低下するのでこの電圧の変化から、電極部の最適電圧を周波数に応じて選定することができ、安定した電場照射制御技術を確認した。直流電圧10～80V、電流密度0.1mA/cm<sup>2</sup>～100mA/cm<sup>2</sup>の間では上記金属やその酸化物のスーパーオキシドラジカルの発生は非常に安定した。超純水では2.07V付近以上でラジカルの発生が見られた。しかしながら、通常のイオンを含む場合には約5倍以上の電圧を必要とし、若干の水素の発生を伴うストリーマ放電の維持が操作上必要であることを確認した。さらにこの現象は5Hz～1MHzでも電圧の選択によって可能であったが、パルス放電の間隔をイオン移動速度の5～20倍ほど保持する必要が生じ、パルス発信器と電極との関係を厳密に設計・計



算する必要があることと、手動操作及び自動制御の方法をストリーマ放電の特性から解決した。

【0014】適正なパルス周波数の選定は正極電極面金属のパルスによる溶解性を検討しておく必要があり、上記主な金属について検討したところ高電圧、高周波領域では、金属表面の若干の電蝕がみられる条件があるので、金属酸化物を不銹鋼の表面で焼結したものと、セラミックスの表面に焼結したものとは、金属の溶出量が異なったので、耐久性、互換性、維持の面でセラミックスをコアにした参加金属表面から構成される正極電極が有用である。なお、セラミックスは、広義には、非金属無機材料からなるものをいい、例えば、ガラスも含まれる。

【0015】本発明の実施の形態を図に従って、詳細に説明する。図2は、請求項1、2、3、4の発明の電極部の正極部と陰極部とを対向させて配設した時の断面を示したものである。図2の1は正極であって2で示す流水方向に延びた溝を有している。正極部1は、長石やケイ素を主体とするセラミックス（ガラスを含む非金属無機材料）の表面に酸化チタン、酸化コバルト、酸化スズ、酸化イリジウム、酸化ニッケル、酸化鉄や酸化バナジウムの微粒子、又はチタン、コバルト、ニッケル、銀、金の金属微粒子又はこれらの混合物に、同一種類の金属塩溶液を混合した液体を塗布し、乾燥処理後500℃～1500℃の温度域で焼結した前記金属酸化物又は金属又はこれらの混合物から形成されている。陰極部3は、白金、又はチタン、又は不銹鋼から形成されている。

【0016】正極電極1と陰極電極3は対向させて配置され、これを外部セル4によって包み込んだ構造である。水処理は、処理水を外部セル4の下部（矢印）から上部に送り、対向する電極双方の天頂角を5°～40°に設定することによって、処理水中の汚染物質の大部分は確実に正極に接触する。処理水は、正極部1に発生したラジカルによって、処理水中の汚染物質が効率よく分解される。また電極部から流出するラジカルも確実に消滅する。なお、外部セルと正極の電源供給部の配線は、碍子やポリエチレン樹脂などによって完全な電氣的絶縁がなされる（図示なし）。外部セル4の材質は、アクリル樹脂やポリエチレン樹脂などの高分子樹脂が望ましい。

【0017】また、この外部セル4の材質を陰極3の材質と同じ金属とすることもできるが、正極部と外部セルとの間の電氣的絶縁を完全にする必要があり、さらに対地アースも完全でなければならない。

【0018】この電極部1、3に供給する電源装置から送られるパルス波又は直流の電気が電極部に負荷されると、陰極部3の表面に微量の水素ガスの気泡が発生し始めると、僅かに水素ガスの気泡が上昇し始める。この状態からさらに水素ガスを上昇させると図1に示すような

電圧の上昇に伴い急激な電流上昇がみられる。さらに電圧を上昇させると急激に電圧の降下する電圧の範囲がある。この電圧が下降する電圧領域ではストリーマ放電が見られ、蛍光が発生する。この時に最も効率よくラジカルが発生している。

【0019】図3は、ヒドロキシルラジカルを捕捉するN、N'-ジメチル-p-ニトロソアニリン（以下、RNOと表記する）溶液中における反応を、周波数10kHzにおいて、波長440nmにおける吸光度と電力×時間/電極面積との関係でその反応の状態を示したものである。正極電極金属はTi、SnO<sub>2</sub>、Alを、陰極電極としてTiを用いたときの例である。Alを正極金属としたとき、ヒドロキシルラジカルが多量に発生しているように見えるが、図4に示すとおり原子吸光分析結果ではAlはヒドロキシルラジカルによって水酸化アルミとして溶出したものと考えられた。したがって、本発明では電極材料としてAlを考えないことにした。

【0020】その他の金属は、図4に示すとおり、ヒドロキシルラジカルによる酸化溶出は非常に少ないので、ラジカル発生用電極として有用である。なお、リンや浮遊性懸濁粒子の沈降分離には、AlやFeイオンを主とする凝集沈殿剤を用いることができるが、これは直流電圧を印加する電解溶出法においてみられ、公知となっている。本発明は、この方法とも完全に異なる原理から成立していることが、この実験例から分かる。

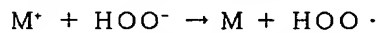
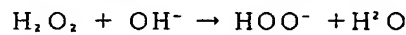
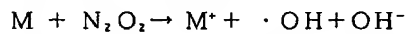
【0021】図5は直流電圧400V、1000V、1500Vで電流を0.1Aに制御して、正極をPt、陰極にTi又はPtを用いた場合のラジカル捕捉剤DMP Oを用いてスーパーオキシドラジカルの発生を吸光度の変化として示したもので、金属材料の組み合わせと電圧によってスーパーオキシドラジカルの発生が異なることが分かる。また、DMP Oラジカル捕捉剤を用いて、電子スピン共鳴装置によりスーパーオキシドラジカルとヒドロキシルラジカルの発生が卓越して発生する傾向を調べたところ、遷移金属電極に直流電圧を印加したときにはスーパーオキシドラジカルの発生が卓越し、遷移金属酸化物電極にパルス波の印加がヒドロキシルラジカルの発生を卓越させることが分かった。

【0022】したがって、酸化型で水に含まれる汚染物質の分解を促進するときには、前者の遷移金属に直流の電圧印加を、還元型が必要な時には後者の遷移金属酸化物にパルス波の電圧印加をさせる水の浄化方法が有効である。しかしながら、正極と陰極との間に汚染水が介在する時の電気抵抗の調整が必要であることから、酸化物金属粉末と金属粉末との混合物より電極を作ることがより有効であり、電極はどちらかのラジカルが卓越することになる。このような電極の特性から、両方のラジカルのうち、それぞれ卓越した電極を汚濁水の特性に合わせて組み合わせをすることになる。

【0023】図6は、汚濁水のTi-Ti電極部に30

分間電圧400Vを印加した時の全窒素の除去率を示したものである。アンモニアや硝酸が酸化され除去されることが分かる。図15(a)に図6の実験で発生したガスの組成を示す。ガス組成からこれらの物質が酸化されていることが分かる。図15(a)は、硝酸態窒素由来と考えられる $N_2O$ の発生も見られている。これを減少させるためには還元型のヒドロキシルラジカルの発生を誘導する必要がある。そこで、過酸化水素を汚濁水に加えたところ、 $N_2O$ の発生が抑制できた。これはMを記号で金属とすると、以下の反応が促進され、ヒドロキシルラジカルが過酸化水素より誘導され、ヒドロキシルラジカルの還元作用によって $N_2O$ の発生が抑制されたものと考えられる。

【0024】反応式1



【0025】次にパルス放電の安定化について述べる。電極間に超純水を流して放電させる場合の本発明の実施の態様の1例の回路図を図7に示す。図7の回路において、5はスライダック、6は高電圧トランス、7は高電圧ダイオード、8は高電圧抵抗、9は充放電コンデンサ、10は電極部、11は高電圧プローブ、12は高電圧オシロスコープをそれぞれ示す。図7の回路では、高い電圧でもかなり安定した放電が得られる。しかし、汚濁した水、汽水や海水域のアンモニア除去に対する場合、対象処理水の電気伝導度が放電中に変化して、安定した電流が得られない。発信回路側の電圧を一定とすると電流は汚濁水の電気伝導度と正極側の金属酸化物の電気伝導度によって変化する。そこで本発明では、正極側の金属酸化物粉末に同じ金属の粉末と混合することである程度正極側の電気伝導度を調整し電流を安定化することができる。なお、電流の変化のためにラジカルの発生量に影響するので、この金属混合法には比率の制約がある。このために、安定したストリーマ放電の条件は汚濁水の電気伝導度変化によって大きく影響される。

【0026】放電の安定化のために、本発明では以下の2点を組み合わせることで、問題を解決した。

1) 電圧印加周波数の選定

2) 陰電極側の放出電子量の制御

【0027】電圧印加周波数の選定の理由は発信器側の発信特性と汚濁水中のイオンの移動速度との関係の中で、電子量の制御を実施する考え方である。即ち、パルスの立ち上がりと立下り時間遅れを考慮する。これは出力電圧の大きさと周波数に影響される。パルスの与え方として水に溶解するイオンの移動を律速する $1\mu s$ 以内の電圧を与える方法がある。また、次のパルスが来る時間中を電極間を通過する電子の移動速度 $1 \times 10^7 m/s$ から算出し、最適な電圧の印加と周波数を選定することになる。図8は10KVパルスの時、パルス発生器の

スルーレート(立ち上がり、又は立下り時間 $(V/\mu s)$ )から算出されると、パルス休止時間は $10\mu s \sim 1ms$ が選択できる。1MHz以上及び10KV-P以上では電気回路側の制御した安定した印加電流が確保できる。

【0028】しかしながら、1MHz以下ではパルス波の頂上部の時間が $1\mu s$ 以上となり、電極間のイオン移動を促進して、電流が変化する(実際の汚染水はこのイオン移動が増加する傾向が強い)。このために電極間移動電子量を一定にさせるための電圧制御をパルス発信回路で行うか、又は電極間の電子移動量のマスキングをする。このために請求項6の発明に示すとおり陰極側にポーラスセラミックス膜の焼結や高分子樹脂膜の塗布を施すことにおいて放電の安定化が可能とする。実際の制御では高めの電圧から低い電圧へ少しずつ低下させていくことで電流を一定にすることができる。

【0029】高圧パルス放電では、図2に示すような電極部において放電部が水の流れ方に対し、長くする場合、この場合水の放電接触時間を15~30分とすることになるが、水の浄化に従って入り口部と出口部の水の電気伝導度が大きくなり、放電の安定性を見ても、放電不足又は過放電となる。入り口部の電圧が高く、出口付近は低めの電圧となるように、正極側の電圧の傾斜を与える必要がある。そこで、セラミックスに金属酸化物の塗布・焼結した場合、金属酸化面の電気抵抗は比較的大きくすることができるので、この金属酸化物表面の電圧を水の入り口部と出口部とは変えるようにするためには、電源部の電圧損失を防止すれば良いので、金属酸化物の表面に2mm~100mm網目状の白金線又は金線のネット等を取り付け、金属酸化物の表面にこれが埋設された状態で焼結する。この金属ネットの端子部と電源部端子を直接結線する。入り口と出口部の電圧傾斜は数十ボルトから数百ボルトに達するが、処理する水の電気伝導度の変化を回分実験より割り出して対応させる。

【0030】図9は、請求項7、8の発明で開示されている実用的電極部の構造を示し、13は原水流入口、14は正極電極部、15は陰極電極部、17は処理水流出口、18は生成ガス排出ポートを示す。円錐台状及び角錐台状の場合の全頂角は $5^\circ \sim 40^\circ$ までが有用であった。平板を鉛直面に対し $2.5 \sim 20^\circ$ に傾斜させ、この平板のいずれかを陰極として、正極と対向させることもできる。図10は金属及び金属酸化物を正極とする角錐台状の電極部構造を断面図で示したもので、13は原水流入口、14は正極電極部、15は陰極電極部、16は外套部(陰極兼用)、17は処理水流出口、18は生成ガス排出ポート、19は電気絶縁体である。金属及び金属酸化物からなる正極14を金属性陰極15の外套部16に入れ、さらに、中心部にチタン板、白金板や白金棒を置き、これと外套部と結び電極とし、これに水の出入口をつければ水の浄化装置となる。



【0031】図11は請求項9、10の発明に開示されているセル型の円錐又は角錐台状の正極電極を同様な形状をもつ陰極電極を交互に重ね、さらに、処理水がこの中を1パスで流出するような構造を持たせたもので、13は原水流入口、14は正極電極部、15は陰極電極部、16は外套部(陰極兼用)、17は処理水流出口、18は生成ガス排出ポートである。廃水によっては入り口と出口との電気伝導度が極端に変化する場合にこれら電極の段数を大きくできない制約がある。さらに1段の場合も正極電極の片面の滞留時間を15分以上に設定できない場合がある。実用上は1段ないし2段以上の電極部を直列、又は並列相互に各々の電極の電圧が異なるように電力発生部の電圧の調整を必要とする。

【0032】図12は、外因性内分泌攪乱化学物質を含む各種処理水や用水の処理装置で、20は攪拌機、21は原水槽、22は過酸化水素タンク、23は定量ポンプ( $P_1$ )、24は送水ポンプ( $P_2$ )、25は電場処理装置、26は沈殿槽、27は処理水流出口、28は沈殿物排出口である。金属溶出が少ないコバルト、ニッケル、金、銀、チタンを電極として用いる。こちらは過酸化水素に対しヒドロキシラジカルの発生がそれ自身にある(上記反応式1参照)ので、この電極に入る前に過酸化水素を0.1mg/L~1000mg/Lを流入させる。これに請求項1、2、3、4の発明に開示されているパルス源や直流電圧を加え、ヒドロキシラジカルの発生度を増加させて、その還元力により、ジフェニールフタル酸、ノニルフェノールないし難分解性物質でかつ環境ホルモンとして特定されている物質の酸化分解や用水に含まれる菌やカビの殺菌を行う。図15(b)に $H_2O_2$ の添加効果を示したがAgを用いた場合の添加効果をアンモニア分解について図15(c)に示す。

【0033】本発明では、水の電気伝導度の変化が処理中に大きい汚水や水については安定した放電及び定電流の確保が困難である場合がある。これを克服するための本発明の実施の態様を図13に示す。図13は、高感度CCDカメラ29、高電圧パルス発生装置30、から構成され、電極部の最上縁部の間隙32を電極間間隙(d)31より10%~30%狭くなるような構造とするために突起状とする。さらにこの部分の液体放電監視が可能となるように蛍光の検出のため400~470nmのフィルターを施した光学的システムの焦点部にCCD検出器を配置し、この電流量から適正印加電圧を発振器側にフィードバックし、さらにこの電極上部の気相部又はこれと接続される配管などに赤外式又は半導体型水素検出器を施し、この濃度と気体流量を発振器にフィードバックし、主に電流の制御を行うことができる。

【0034】電極部に突起を施した場合の電流と電圧の変化を図14に示す。図14において、33は電極突起部分の放電開始点、34は電極突起部分の放電最小電流を示す電圧、35は突起部のない電極の放電電流、36

は電極突起部分の放電最小電流を示す電圧の20%増の電圧、37は電極突起部分の放電最小電流を示す電圧の20%増の電圧に対応する突起部のない電極の放電電流を示している。図13に示すように間隙の小さい方が早めに電流が上昇する。その下降点の値34、36を設定すると、広い部分の間隙の放電が適正になされることになる。この放電では青い放電色が特徴で、プラズマ放電やコロナ放電の一步手前のストリーマ放電といわれている状況に類似している。なお、コロナ放電やプラズマ放電では電極の溶出が大きく、実用に耐えられないことが判明している。図14の33の点と36の点は狭い側の突起部分の放電領域であり、35の点、37の点はこれに対応した電流と電圧であるので、33の点の電圧でストリーマ放電を検出された場合、これにバイアスをかけた印加電圧をセットし、空隙の狭い側に電圧を34の点の位置にシフトさせると広い部分の電極の全体が35の点の電流でストリーマ放電が行われることになる。間隙の狭い側のストリーマ放電は強くなるが、電流が低くなる。このように間隙を狭くした側を設けた電極はストリーマ放電のパイロットの役割を担う。実際には蛍光の検出感度に依存するので、集光率の高いレンズ口径の大きい光学系と感度の良いCCDの組み合わせがこの制御の精度を決めることになる。

【0035】

【実施例】次に実施例に用いる本発明をさらに詳細に説明する

#### 実施例1

生活廃水中のTOC、T-N、T-Pの除去の効果を示すために周波数10KHz、繰り返しパルス1KHz、電圧12kV、電流密度 $50\mu A/cm^2$ の発振条件、電極は正極部酸化チタン-セラミック板、陰極部をチタンとし、電極間間隙1cmとし、この間に1l/min~2l/min生活廃水を流し、30分間処理した結果を図16(a)に表として示す。この表から還元分解、即ちヒドロキシラジカルの卓越が見られ、T-Nの除去率が若干良くなかったがTOC、T-Pの除去率は高かった。また流量の増加による除去率の低下があまり見られなかった。

#### 【0036】実施例2

メタン消化脱離液はT-Nのうち、大部分がアンモニア態窒素を占めており、スーパーオキシドラジカルをさせて酸化分解をすることが望ましく、また、TOCも高い。一方、T-P濃度は余り大きくないので、酸化分解型を狙うことと、浮遊性懸濁物質による電氣的減衰を防止するために直流電圧250Vと大きめの電流密度 $4.0mA/cm^2$ を与えることを狙い、スーパーオキシドラジカルの発生が強い正電極として酸化スズチタン板を用い、陰極にはチタンを用い、電極間隙2cmとし、送液量3l/minで、電圧印加時間を30分間とした結果を図16(b)に示す。酸化型のためにアンモニア態窒

素、TOCの除去率が非常に高い値となった。その反面T-Pの除去率は余り高くなかった。

#### 【0037】実施例3

下水処理場の初沈槽上澄み液について処理例を示す。2段処理を行い、初段にはスーパーオキシドラジカルが卓越し易い。酸化スズーチタン板を正極電極に用い、陰極をチタン板とし、直流電圧250V、電流密度3.0mA/cm<sup>2</sup>、電圧印加時間30分とした。第2段はヒドロキシルラジカルが卓越する酸化チタンセラミックス板を正極電極とし、陰極にはチタンを用い、周波数5kHz、パルス電圧印加15kV、繰り返しパルス2kHz、電流密度30μA/cm<sup>2</sup>とし、流量2l/minで初段と2段目を直列に結んで処理した。この結果を図16(c)に表として示す。2段処理することによって、除去率が非常に高くなることが分かる。また実施例1と実施例2に示した方式の弱点を補足できることも分かった。

#### 【0038】実施例4

米洗浄废水を1mmスクリーンで粗粒子を除去した後、周波数を5kHz、繰り返しパルス1kHz、電圧1kV、電流密度30μA/cm<sup>2</sup>の発振条件で正極電極を酸化スズーチタン板、陰極をチタンとし、30分間電圧を印加して、TOC及び一般細菌数の減少を見たところ、流量1l/min~5l/minで、TOCは80%~90%除去でき、細菌数は99.9%の減少が見られた。

#### 【0039】

【発明の効果】本発明は、スーパーオキシドラジカルの発生が高周波域及び低周波域でも安定して発生し、さらにイオンを多量に含む废水处理においても電流が安定して流れ、また消費電力を低減するため、低周波一低電流、高周波一微少電流の組み合わせにおいても、安定した処理を行うことができる。また、原水の電気抵抗が処理中に変化する場合であっても、電圧パルスの印加を安定して行うことができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明装置で電圧を印加した場合の、放電に至るまでの電圧と電流の変化を示す図。

【図2】図2は、本発明の電極部の正極部と陰極部とを対向させて配設した時の断面図を示したものである。

【図3】図3は、RNO溶液によるヒドロキシルラジカルの発生を示す図である。

【図4】液層の金属濃度の変化を処理時間、濃度の相関によって示す図。

【図5】DMPOLラジカル補捉剤によるスーパーオキシドラジカルの発生を示す図。

【図6】図6は、汚濁水のTi-Ti電極部に30分間電圧400Vを印加した時の全窒素の除去率を示したものである。

【図7】本発明の実施の態様の1例を示す回路図で電極間に超純水を流して放電させる場合を示す。

【図8】10KVパルスの時のパルス波形の例を示す図。

【図9】本発明の円筒状円錐台電極部の構造を示す図。

【図10】本発明の角錐台電極部の構造を示す断面図。

【図11】本発明のセル形電極部の構造を示す図。

【図12】本発明の処理方法のフローを示すフローチャート。

【図13】本発明の適正印加電圧制御システムを示す構成図。

【図14】本発明の放電部の電極突起の有無による放電特性の違いを示す図。

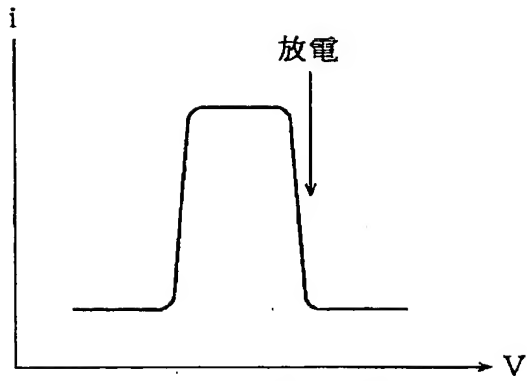
【図15】本発明の実施による各種実験結果を示す図。

【図16】本発明の実施による各種実験結果を示す図。

#### 【符号の説明】

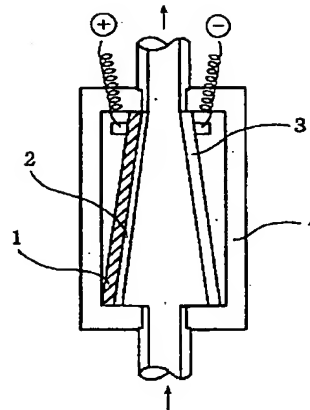
1 セラミックス金属又は遷移金属、 2 金属粒子又は酸化金属又はこれらの混合物の焼結部（正極）、 3 陰極電極、 4 外部セル、 5 スライダック、 6 高電圧トランス、 7 高電圧ダイオード、 8 高電圧抵抗、 9 充放電コンデンサ、 10 電極部、 11 高電圧プローブ、 12 高電圧オシロスコープ、 13 原水流入口、 14 正極電極部、 15 陰極電極部、 16 外套部（陰極兼用）、 17 処理水流出口、 18 生成ガス排出ポート、 19 電気絶縁体、 20 攪拌機、 21 原水槽、 22 過酸化水素タンク、 23 定量ポンプ（P<sub>1</sub>）、 24 送水ポンプ（P<sub>2</sub>）、 25 電場処理装置、 26 沈殿槽、 27 処理水流出口、 28 沈殿物排出口、 29 高感度CCDカメラ、 30 高電圧パルス発生装置。

【図1】

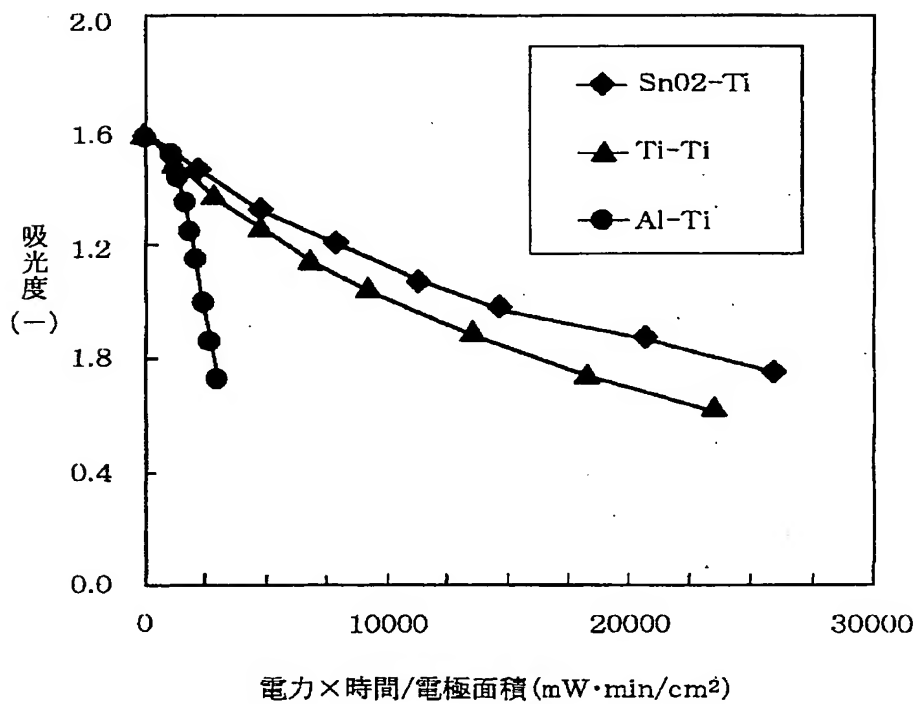


放電に至るまでの電圧と電流の変化

【図2】

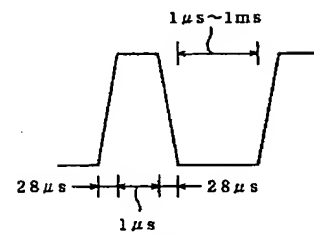


【図3】



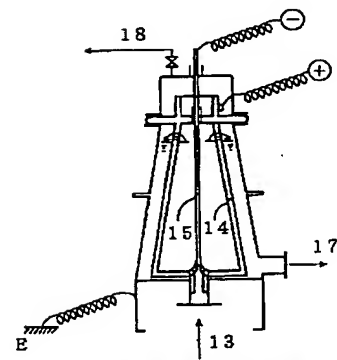
RNO溶液によるヒドロキシラジカルの発生

【図8】



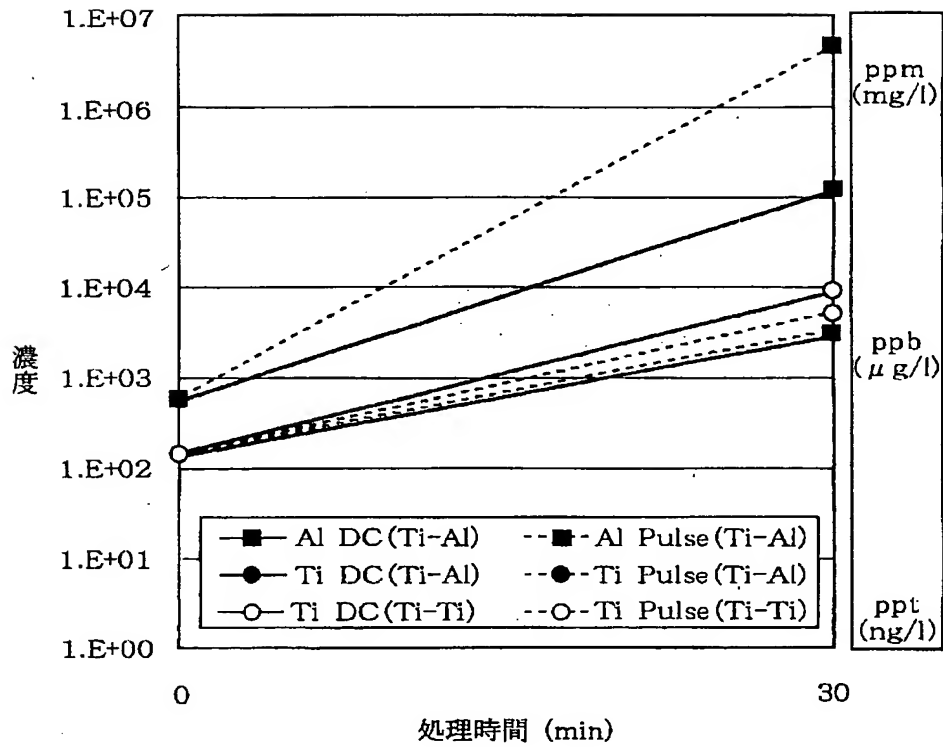
パルス波形の1例

【図9】



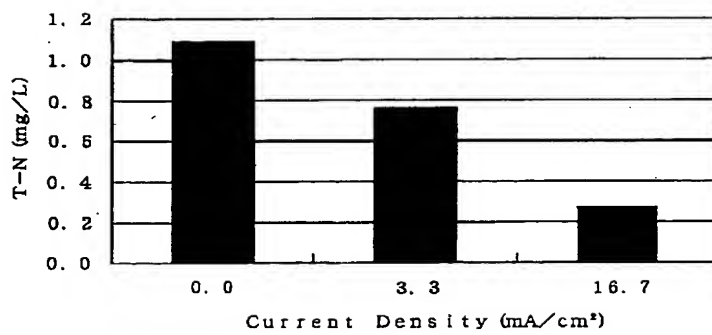
円筒状円錐台電極部の構造図

【図4】



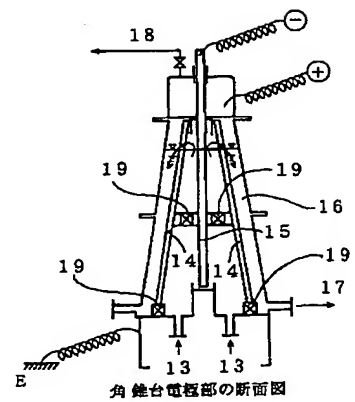
液相の金属濃度の変化

【図6】

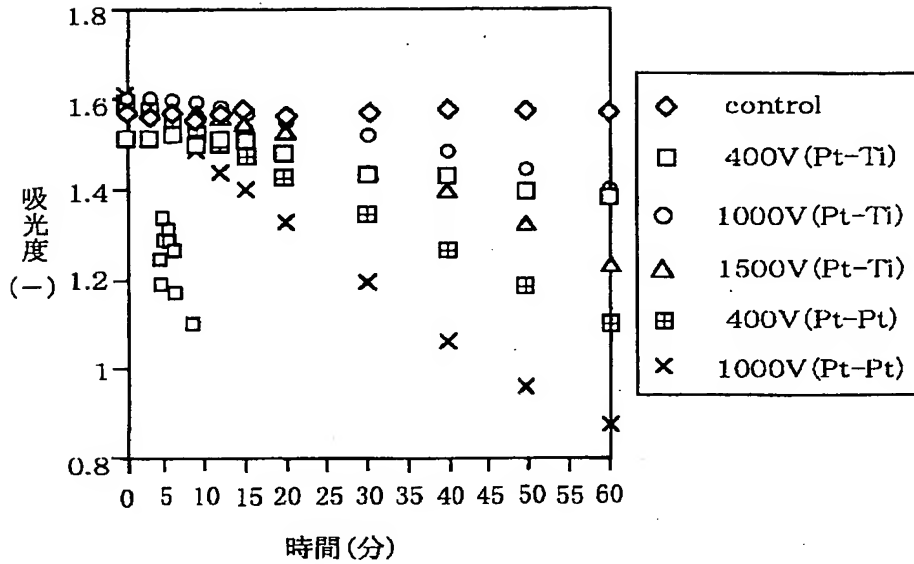


電流密度と窒素の除去率との関係  
(Ti-Ti電極、400V直流)

【図10】

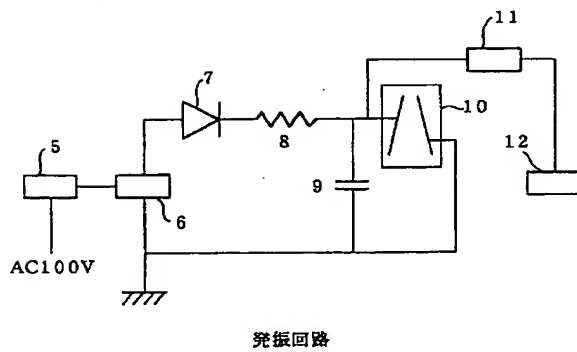


【図5】

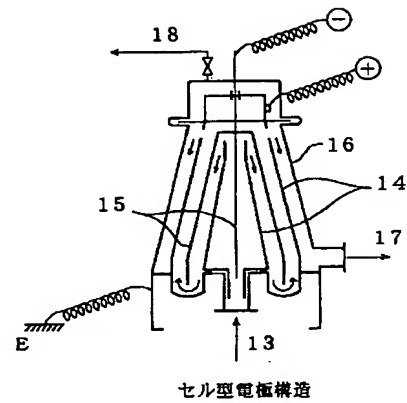


DMPOラジカル補促剤による  
スーパーオキシドラジカルの発生

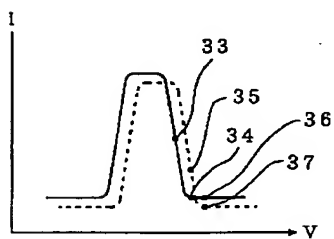
【図7】



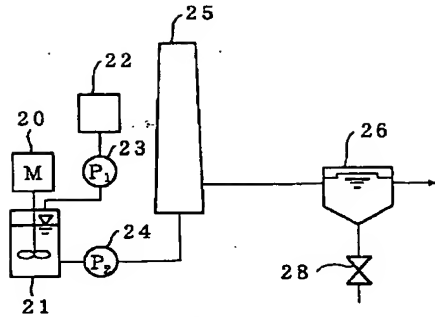
【図11】



【図14】

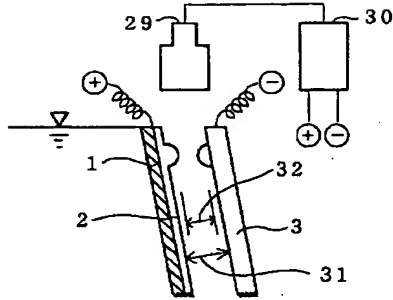


【図12】



外因性内分泌攪乱化学物質を含む  
用水の処理フローシート

【図13】



適正印加電圧制御システムの構成

【図16】

【図15】

(a) 生成ガスの組成

電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$\text{N}_2$ (%)	$\text{O}_2$ (%)	$\text{CO}_2$ (%)	$\text{N}_2\text{O}$ (ppm)
3.3	77.5	22.0	0.5	2.0
16.7	78.0	20.5	1.5	3.8

(b) 難分解性物質の除去率

(TiO<sub>2</sub>-Ti電極)

物質	フェノール		ノニルフェノール	
電流密度 ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	100	250	100	250
$\text{H}_2\text{O}_2$ 無添加	55	70	43	68
$\text{H}_2\text{O}_2$ 10 $\text{mg}/\text{l}$	80	95	78	90

(パルス波: 1 MHz, くり返し周波数: 1 KHz-12 KHz)

(c) アンモニア (NH<sub>3</sub>-N) の除去率 (%)

(Ag-Ti電極)

アンモニア濃度 $\text{mg}/\text{l}$	5		18	
電流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	1.8	3.0	1.8	3.0
$\text{H}_2\text{O}_2$ 無添加	72	92	60	83
$\text{H}_2\text{O}_2$ 1 $\text{mg}/\text{l}$	90	100	75	100

(直流: 100V)

(a) 生活廃水の処理例

流量		TOC	T-N	T-P
1.0 $\text{l}/\text{分}$	原水	10.2	6.30	0.50
	処理水	2.0	0.49	0.04
2.0 $\text{l}/\text{分}$	原水	9.5	6.02	0.48
	処理水	1.8	0.43	0.04

(mg/l)

(b) メタン消化脱離液の処理例

流量 (l/分)		TOC	T-N	NH <sub>4</sub> -N	T-P
3.0	原水	12500	2900	2470	310
	処理水	3000	220	155	105

(mg/l)

(c) 下水初沈上澄液の処理例

測定項目		TOC	T-N	NH <sub>4</sub> -N	T-P
初段	原水	110	22.0	12.0	7.05
	処理水	28.5	10.0	1.95	1.98
第2段	処理水	6.8	2.50	0.55	0.99
沈殿槽上澄液		6.0	2.40	0.52	0.95

(mg/l)



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 2 5 B 11/08

F ターム (参考) 4D061 DA01 DA02 DA03 DA06 DA08  
DB01 DB15 DB19 DC06 DC08  
EA03 EA04 EA13 EB01 EB04  
EB07 EB17 EB19 EB28 EB30  
EB31 EB33 EB35 EB37 EB39  
ED02 ED10 GA11 GA30 GC11  
GC12 GC14  
4K011 AA04 AA21 AA22 AA24 AA50  
AA51 AA52 AA68 DA10 DA11  
4K021 AB25 BA02 BA17 BB03 BB04  
BC01 CA06 CA09 DA05 DA06  
DA09 DA10 DA11 DA13 DA15  
DC15

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**